Über die Anlagerung

von

Halogenen und Perhalogenwasserstoffsäuren

an

Sauerstoffverbindungen

von

Oskar Denstorff.

Über die Anlagerung

von

Halogenen und Perhalogenwasserstoffsäuren

an

Sauerstoffverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

vorgelegt von

Oskar Denstorff

aus Lichte (Schwarzburg-Rudolstadt).

Leipzig 1906.

Druck von Julius Klinkhardt.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und **Beckmann.**

Leipzig, den 17. Mai 1906.

Der Procancellar

Marx.

Meiner Mutter

und

dem Andenken meines Vaters

gewidmet.

Nachstehende, im chemischen Institut der Universität Leipzig ausgeführte Arbeit ist zu Anfang des Wintersemesters 1903 bis 1904 begonnen und am Ende des Wintersemesters 1905 bis 1906 abgeschlossen worden. Sie wird in den Annalen der Chemie, Band **349**, Seite 1, veröffentlicht.

Es ist mir eine willkommene Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. **A. Hantzsch**

für die bei dieser Arbeit im reichsten Maasse bewiesene Unterstützung herzlichst zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535720_0063

Einleitung.

Das alte Affinitätsproblem ist bekanntlich neuerdings wieder bei dem Studium der durch Structurformeln nicht darstellbaren „molekularen Additionsproducte“ in den Vordergrund des Interesses getreten.

Während man in der anorganischen Chemie der Erkenntniss dieser Vorgänge durch Bearbeitung der complexen Metallverbindungen, der Doppelsalze und Hydrate näher zu kommen strebt, sucht man in der organischen Chemie durch das Studium der sogenannten ungesättigten Verbindungen sich diesem Ziele zu nähern. Unter ungesättigten Substanzen versteht man jetzt aber bekanntlich nicht einzig Verbindungen mit doppelt oder dreifach gebundenem Kohlenstoff oder an Kohlenstoff doppelt gebundenem Sauerstoff u. s. w., sondern auch hauptsächlich solche Stoffe, die zwar im Sinne der Structurchemie gesättigt, dennoch unter gewissen Bedingungen noch nicht befriedigte, wechselnde Affinitätskräfte zu äussern vermögen, mag man diese restlichen Affinitäten nun Supplementär-, Pseudo-, Krypto-, Residual-, Partial-, Complex-, Contra- oder Nebenvalenzen nennen. Ebenso pflegt man diese an gewissen Atomen latenten Affinitäten für den Zusammenhalt aller der losen Verbindungen, der Molekularverbindungen verantwortlich zu machen; man betrachtet sie aber meist nicht für principiell, sondern nur für graduell verschieden von den gewöhnlichen Valenzkräften, den „Hauptvalenzen“, und gesteht ihnen ferner eine gewisse, durch die Versuchsbedingungen bestimmte Teilbarkeit zu, um die Mannigfaltigkeit der Anlagerungsverhältnisse zu erklären.

Auf einer so erweiterten Fassung des Valenzbegriffes basiren die meisten Klassifikationssysteme, die alle hierher gehörigen Erscheinungen umfassen wollen. In erster Linie bekanntlich die Theorie von Werner[1]), welche durch Einführung des Coordinationsbegriffes bahnbrechend gewirkt hat; dann auch verschiedene mehr oder minder abweichende Auffassungen, welche von Abegg[2]), Remsen[3]), Spiegel[4]), Thiele[5]), Hinrichsen[6]), Nef[7]) und nicht zuletzt von A. v. Baeyer[8]) und von Vorländer[9]) entwickelt worden sind.

Die vorliegende Arbeit bringt verschiedene neue, hierher gehörige Beobachtungen auf dem Gebiete der Anlagerung von Halogenen an Sauerstoffverbindungen und schliesst sich damit an die zuletzt erwähnten Arbeiten v. Baeyer's und Vorländer's an.

Die hier behandelten, bisher noch nicht bekannten Anlagerungsproducte lassen sich in zwei Gruppen scheiden:

1) Perhaloïde, d. h. Producte der Anlagerung von Jod und Brom an organische Sauerstoffverbindungen, die speciell ein ätherartig gebundenes Sauerstoffatom enthalten.

2) Hydroperhaloïde, d. h. Producte der Anlagerung von Perjod- und Perbromwasserstoff (HJ_n und HBr_n) an organische Sauerstoffverbindungen, besonders an ungesättigte Ketone von der Art des Dibenzalacetons.

---

[1]) Liebig's Annalen **322**, 261; Werner, Anorganische Chemie.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**, 330.
[3]) Americ. chem. Journ. **11**, 291.
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **29**, 365.
[5]) Liebig's Annalen **306**, 87.
[6]) Liebig's Annalen **336**, 168; Ahrens'sche Sammlung, Bd. 7.
[7]) Liebig's Annalen **298**, 202.
[8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2679; **38**, 582.
[9]) Liebig's Annalen **241**, 1.

1. Perhaloïde.

a. Farbige Jodadditionsproducte.

Von diesen Verbindungen sind am besten charakterisirt die des α-Diäthoxydinaphtostilbens,

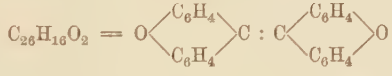
$$C_{26}H_{24}O_2 = C_2H_5O.C_{10}H_6.CH : CH.C_{10}H_6.OC_2H_5,$$

das auch durch sein Auftreten in zwei Modificationen, einer metastabilen, weissen und einer stabilen, gelben ein besonderes Interesse erweckt. Doch verhalten sich die beiden Formen, wie überhaupt in chemischer Hinsicht, so auch bei der Bildung der Additionsproducte völlig gleich.

Diäthoxydinaphtostilben giebt mit Jod verschiedene dunkelfarbige additionelle Producte, deren jodreichstes ein Tetrajodid der Formel $C_{26}H_{24}O_2.J_4$ ist.

Mit Brom giebt es als Aethylenverbindung unter gewöhnlichen Bedingungen, wie bekannt, ein normales, farbloses Dibromadditionsproduct. Aber auch dieses Dibromid vermag noch Jod anzulagern und zwar im Maximum gleichfalls vier Atome, so dass dieses Dibromid-Tetrajodid der Formel $C_{26}H_{24}O_2Br_2.J_4$ entspricht.

Auch Dixanthylen[10]), das Reductionproduct des Dibenzopyrons oder Xanthons, von der Formel



addirt Jod; hier ist das Product mit geringstem Jodgehalt ein Tetrajodid von der Formel $C_{26}H_{16}O_2.J_4$. Doch kann der Jodgehalt so gesteigert werden, dass sogar ein Dekajodid, $C_{26}H_{16}O_2.J_{10}$, zu existiren scheint.

Die typisch ungesättigte Sauerstoffverbindung, das Dimethylpyron, $C_7H_8O_2$, vermag gleichfalls noch Jod anzulagern. Feste Producte sind allerdings nicht zu isoliren, wohl aber ist deren Existenz in gelöstem Zustande nachzuweisen, wie aus dem experimentellen Theile zu ersehen ist.

---

[10]) Gurgenjanz und v. Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2310.

b. Farbige Bromadditionsproducte.

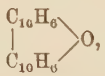
Den Jodadditionsproducten ganz analoge Bromverbindungen konnten ebenfalls isolirt werden, obgleich sie viel labiler sind als jene.

So liefert Diäthoxydinaphtostilben unter besonderen Bedingungen ein dunkelfarbenes Perbromid, das primär, also vor dem eben erwähnten farblosen Bromadditionsproducte entsteht und unter Bromverlust in letzteres übergeht; obwohl es nicht analysirt werden konnte, dürfte es doch das dem Tetrajodid analoge Tetrabromid, $C_{26}H_{24}O_2.Br_4$, sein.

Ebenso addirt auch das normale, farblose Dibromid nicht nur Jod, sondern auch noch Brom und zwar im Maximum mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit wiederum vier Atome zu einem Tetrabromid, $C_{26}H_{24}O_2Br_2.Br_4$.

Vom Dixanthylen ist ein farbiges Bromadditionsproduct schon von Gurgenjanz und v. Kostanecki bei ihren eben citirten Versuchen beobachtet, jedoch ohne Analyse als ein Dibromid angesprochen worden. Thatsächlich ist es ein bromreicheres Product, und zwar ein Tetrabromid der Formel $C_{26}H_{16}O_2.Br_4$.

Ferner geben auch auf Grund entsprechender, aber nicht näher verfolgter Beobachtungen bei tiefer Temperatur auch p-Diäthoxystilben, $C_2H_5O.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.OC_2H_5$, und α-Dinaphtylenoxyd,



schwarze, leider sehr unbeständige und daher bisher nicht analysirbare Bromanlagerungsproducte; ebenso Dimethoxyphenylpropylen, $(CH_3O.C_6H_4)_2C:CH.CH_3$, zufolge einer analogen Beobachtung von Gattermann[11]). Dagegegen sind nach eigenen Versuchen mit Brom, resp. Jod farbige Anlagerungsproducte nicht zu erhalten aus Stilben, Dinaphtostilben, o-Di-

[11]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1129.

nitrostilben (gelbe Form), Dibenzoyläthylen (weisse wie gelbe Form), Diphenylbutadiën, Phenanthren und Dibenzopyron, wenngleich die zuerst erwähnten Aethylenverbindungen sämmtlich, wie bekannt, farblose Dibromadditionsproducte zu geben vermögen.

---

2. Hydroperhaloïde.

Dibenzalaceton, $C_{17}H_{14}O = (C_6H_5.CH:CH)_2CO$, liefert mit Jod unter bestimmten Bedingungen ein dunkelfarbiges Product, das zuerst auch für ein reines Jodadditionsproduct gehalten wurde, das aber zufolge der Analyse thatsächlich noch Jodwasserstoff enthält, der aus zersetztem Dibenzalaceton gebildet sein muss; dieses Product entspricht der Formel $(C_{17}H_{14}O)_2HJ.J_4$.

Auch Monoanisalaceton,

$$C_{11}H_{12}O_2 = CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO.CH_3,$$

und Dianisalaceton,

$$C_{19}H_{18}O_3 = (CH_3O.C_6H_4.CH:CH)_2.CO,$$

führen zu analogen Producten von den Formeln

$$(C_{11}H_{12}O_2)_2HJ.J_4, \text{ bezw. } (C_{19}H_{18}O_2)_2HJ.J_4.$$

Ausserdem giebt Dianisalaceton im Unterschied zu den beiden anderen ungesättigten Ketonen noch ein wohlcharakterisirtes, jodärmeres Anlagerungsproduct von der Zusammensetzung $(C_{19}H_{18}O_3)_2HJ.J_2$, das in zwei Modificationen, rothvioletten Prismen und grünschwarzen Nadeln, auftritt und durch weitere Jodaufnahme in das jodreichere Product übergeht.

Auch Dimethylpyron tritt mit Brom und Bromwasserstoff zu einem analog zusammengesetzten, sehr beständigen Hydroperbromid von der Formel $(C_7H_8O_2)_2HBr.Br_2$ zusammen, das somit dem bereits bekannten [12]) Hydroperjodid $(C_7H_8O_2)_2HJ.J_2$ entspricht.

---

[12]) Collie und Tickle, Journ. chem. Soc. **77**, 1115.

Ein Hydroperbromid von gleichem Typus giebt übrigens auch nach Steiner[13]) die Essigsäure, nämlich von der Form $(C_2H_4O_2)_2HBr.Br_2$.

Desgleichen bildet nach Vorländer[14]) Dibenzalaceton mit Brom und Bromwasserstoff ein additionelles Product von der Formel $C_{17}H_{14}O.HBr.Br_2$.

Zu dieser Gruppe dürften ferner gehören die „Jod-Jodwasserstoffverbindungen" verschiedener stickstofffreier Anthranolderivate von Liebermann und Mamlock[15]) von der allgemeinen Form $(R.HJ)_xJ_2$, in der R die betreffende Muttersubstanz bedeutet und x von 1 bis auf 4 steigen kann.

Zu den Verbindungen vom Typus $R.HJ.J_2 = RHJ_3$ oder noch allgemeiner $RH.X_n$, bezw. $R'.X_n$ gehören endlich auch das Tritolylmethantrijodid[16]), $(CH_3.C_6H_4)_3C.J_3$, das Triphenylmethanpenta(?)jodid[17]), $(C_6H_5)_3C.J_5$, u. ä.; ferner aber auch die bekannten, zahllosen Tri-, Penta-, Hepta- und Enneajodide der Ammonium- und Alkaloïdbasen[18]) sowie die Tri-, eventuell Pentajodide oder überhaupt Polyhaloïde der Alkalimetalle[19]).

Allgemeine Charakteristik.

Die im Vorstehenden behandelten, neu aufgefundenen Körper beider Gruppen zeigen in ihrem Verhalten, in ihrer Bildung, Beständigkeit und Zersetzung eine weitgehende Uebereinstimmung, so dass die an einzelnen Verbindungen genauer studirten Verhältnisse als typische für die Gesammtheit gelten dürfen.

[13]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 184.
[14]) Liebig's Annalen **341**, 43.
[15]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1785.
[16]) Mothwurf, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3153.
[17]) Gomberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1835.
[18]) Zusammenstellung, Geuther, Liebig's Annalen **240**, 66.
[19]) Wells und Wheeler, Zeitschr. f. anorg. Chem. **1**, 85; **2**, 255.

Alle diese Additionsproducte werden beim Zusammengeben von Lösungen der Componenten bei genügenden Concentrationen so gut wie momentan, und zwar dann amorph gefällt; sie können jedoch auch, wenn die Bedingungen für eine langsame Abscheidung gegeben sind, krystallinisch erhalten werden. Alle besitzen eine tiefdunkle Farbe. So zeigen alle Perjodide einen mehr oder minder nüancirten dunkelbraunen Farbton. Die Perbromide von Diäthoxydinaphtostilben und seinem normalen Dibromid sind sogar tiefschwarz. Dagegen ist das Perbromid des Dixanthylens gleich dem Hydroperbromid des Dimethylpyrons nur orangeroth. Merkwürdig ist es, dass der Zusammenhalt der Addenden mit der Zeit inniger zu werden scheint. So geht ein aus heissen Essiglösungen beim Erkalten abgeschiedenes Diäthoxydinaphtostilbenperjodid beim Erhitzen rasch völlig wieder in Lösung, während ein Monate altes Product diese Fähigkeit in sehr vermindertem Maasse zeigt und beim längeren Kochen zersetzt wird. Wahrscheinlich hängt diese Erscheinung damit zusammen, dass die „älteren" Producte dichter werden, also an Oberfläche verlieren; dadurch dürften sie weniger löslich, resp. weniger dissociirbar werden.

Ueberhaupt ist der molekulare Zusammenhang aller dieser Producte ausserordentlich locker. Sie gehen nicht nur sehr leicht durch Wegnahme des Halogens, resp. des Perhalogenwasserstoffes wieder in die ursprünglichen Verbindungen über, sondern werden auch schon durch anscheinend indifferente Lösungsmittel mehr oder weniger weitgehend in die Componenten gespalten. Man kann in dieser Hinsicht etwa drei Gruppen von Lösungsmitteln unterscheiden, die natürlich durch Uebergänge verbunden und in dieser Reihenfolge angeordnet sind: 1) Associirend wirkende, zur Darstellung der Körper geeignete wie Schwefelkohlenstoff, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. 2) In der Hitze dissociirend wirkende und daher zum Umkrystallisiren, resp. Umfällen geeignete, wie Chloroform, Essigäther, Eisessig. 3) Schon bei gewöhnlicher Temperatur stark dissociirende, bezw. spaltend wirkende, wie Alkohole, Pyridin,

Aceton und Wasser, die vor allem bei den bromhaltigen Producten rasch Zersetzung bewirken. An trockner Luft verlieren alle Producte mehr oder minder leicht Jod, bezw. Brom; ja das nur bei tiefer Temperatur darstellbare schwarze Perbromid des Diäthoxydinaphtostilbendibromids wird schon bei 0^0 wieder fast farblos, verliert also sein addirtes Brom beinahe vollkommen. Ebenso macht sich beim Erhitzen stets zuerst freies Halogen bemerklich, bis schliesslich der Zersetzungspunkt eintritt, der natürlich bei demselben Producte je nach der Art des Erhitzens starken Schwankungen unterworfen ist. Umgekehrt vermögen auch die Muttersubstanzen das Halogen in seinem Dampfraume abhängig von dessen Druck aufzunehmen, bezw. die halogenärmeren Additionsproducte in halogenreichere überzugehen, was man meist schon durch die hierbei auftretenden Farbänderungen erkennen kann.

Diese Erscheinungen stehen im Zusammenhange damit, dass überhaupt, besonders bei den Perhaloïden, das Zusammensetzungsverhältniss der Additionsproducte von der Concentration der Addenden mehr oder minder stark abhängig ist. So werden z. B. aus Lösungen von Diäthoxydinaphtostilben oder Dixanthylen mit einer unterschüssigen Jodmenge stets die betreffenden jodärmeren Producte ausgefällt; so bildet sich in einer gleich stark verdünnten (etwa ein- bis zweiprocentigen) Lösung von Jod in Eisessig nur das Jodadditionsproduct des Diäthoxydinaphtostilbens, während das des Dixanthylens sich erst bei grösserer Jodconcentration ausscheidet. Ebenso entsteht in Eisessigsuspension aus Diäthoxydinaphtostilben schon mit einer äusserst geringen Brommenge das farbige Perbromid, aus seinem normalen, farblosen Dibromid dagegen erst bei einer mehr als zwanzigfachen Bromconcentration das farbige Perbromid. Entsprechend solcher mannigfachen Beeinflussung ist die Zusammensetzung aller dieser Producte auch gewissen Schwankungen unterworfen, so dass sich nur unter bestimmten Bedingungen (namentlich bestimmter Concentration des gelösten

Halogens) Producte von bestimmter Zusammensetzung gewinnen lassen.

Für die geringe Stärke der zwischen den Componenten der Anlagerungsproducte bestehenden Affinität sprechen in anderer Weise auch folgende Erscheinungen: Diäthoxydinaphtostilben giebt in Lösung von Benzol oder Chloroform mit Bromwasserstoff ein leicht lösliches, überhaupt nur in Lösung beständiges Anlagerungsproduct, das sich nur dadurch zu erkennen giebt, dass solche Lösungen die intensive Fluorescenz verlieren und nunmehr mit Jod oder Brom versetzt weder das Perjodid, noch das Perbromid erzeugen. Erst nach dem Entfernen des Bromwasserstoffs durch Ausschütteln solcher Lösungen mit Wasser treten neben der Fluorescenz auch die ausgebliebenen Reactionen wieder ein. Offenbar können also bei Vorlagerung des Bromwasserstoffs die Halogenmoleküle nicht mehr in den Bereich der wirkenden Affinität gelangen und deshalb das unlösliche Perhaloïd nicht bilden. Aus ähnlichen Gründen vermag wohl auch bromwasserstoffsaures Dimethylpyron in Lösung mit Brom nicht das Hydroperbromid, $(C_7H_8O_2)_2HBr_3$, zu erzeugen; dieses bildet sich erst nach Zusatz von Quecksilberoxyd, das einen Theil des Bromwasserstoffs fortnimmt.

Bei derartig geringer Affinität zwischen den Componenten ist deren Addition auch stets unvollständig. Niemals lässt sich der eine Bestandtheil durch den andern vollkommen ausfällen; ebenso wird jedes feste Product durch jedes Lösungsmittel zu einem gewissen (wenn auch manchmal geringen) Grade in die Addenden zerlegt, was man z. B. beim Perjodid des Diäthoxydinaphtostilbens an dem Auftreten der violetten Jodfarbe und der Fluorescenz des Stilbens im Tetrachlorkohlenstoffauszuge erkennen kann.

Derartige Beobachtungen liefern somit eine gute Veranschaulichung des Massenwirkungsgesetzes. Umgekehrt folgt aber aus diesen Erscheinungen, dass diese schwerlöslichen Anlagerungsproducte doch auch partiell als solche gelöst werden müssen.

Der directe experimentelle Nachweis ist in der That beim Dimethylpyronjodid, $C_7H_8O_2.J_n$, gelungen. Die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung, die Dimethylpyron und Jod zusammen in der intensiv braunen Aethylenbromid-Lösung hervorrufen, ist weit geringer als die additiv berechnete; damit ist der bis dahin stets erfolglos gebliebene *directe Beweis von der Existenz brauner Jodadditionsproducte in Lösung geliefert, die somit die braune Farbe dieser Lösungen hervorrufen.*

Die Verhältnisse liegen also bei den Halogenadditionsproducten ganz ähnlich wie bei den Pikraten der Kohlenwasserstoffe, deren Existenz auch in Lösung von Behrend[20]) nachgewiesen worden ist, und deren partieller Zerfall sich auch dadurch sichtbar zu erkennen giebt, dass die dunklere Farbe der Pikrate mit zunehmender Verdünnung in die hellere der Pikrinsäure übergeht, um bei erneutem Zusatz des Kohlenwasserstoffs wieder aufzutreten. Wie also z. B. die goldrothe Farbe der Lösung von Phenanthrenpikrat in Benzol mit zunehmender Verdünnung rein gelb wird, so wird eine concentrirtere braune Lösung von Dimethylpyron und Jod in Tetrachlorkohlenstoff durch Verdünnen violett; die Menge des Additionsproductes, dem die braune Farbe zukommt, geht zurück, die Eigenfarbe von Jod überwiegt. Wie zu erwarten, wird das Gleichgewicht auch mit der Temperatur stark im Sinne der Dissociation in die Addenden verschoben. Auch dies lässt sich am Dimethylpyronjodid sichtbar machen. Erwärmt man die braune Lösung in Tetrachlorkohlenstoff, so tritt bei geeigneter Verdünnung gleichfalls der violette Farbton auf, durch Abkühlen aber wieder der braune. Dadurch offenbart sich also ein mit der Temperatur verschiebbares Gleichgewicht:

$$\underset{\text{(Farbe braun)}}{C_7H_8O_2.J_n} \underset{\text{tiefe Temp.}}{\overset{\text{hohe Temp.}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{(Farbe violett).}}{C_7H_8O_2 + \frac{n}{2}J_2}.$$

Diese Farberscheinungen bieten zugleich auch im Verein

---

[20]) Zeitschr. f. phys. Chem. **9**, 405; **10**, 265.

mit den aufgefundenen festen, farbigen Jodanlagerungsproducten einen neuen Beweis dafür, dass das Jod nur in den violetten Jodlösungen als solches, in den braunen Lösungen dagegen wenigstens partiell in Form von Additionsproducten gelöst ist. Ersetzt man z. B. bei dem letzterwähnten Versuche das Dimethylpyron durch eine geeignete Menge Alkohol, so lassen sich die thermischen Farbänderungen in gleicher Weise schon durch den Augenschein[21]) wahrnehmen.

Somit besteht die zuerst von E. Wiedemann[22]) auf Grund ähnlicher Beobachtungen ausgesprochene Ansicht über die Natur der braunen Jodlösungen völlig zu Recht, die bekanntlich später wieder von E. Beckmann[23]) vertreten worden ist.

Uebrigens ist der oben angeführte Nachweis von braunen Jodanlagerungsproducten in Lösungen durch Molekulargewichtsbestimmung bisher nur beim Dimethylpyron gelungen. Denn Alkohol und Aether, aber auch höhermolekulare Verbindungen vom Aethertypus, wie Naphtyläthyläther, wirken auf eine Lösung von Jod in Aethylenbromid kryoskopisch nicht merklich ein, bilden also Additionsproducte nur zu einem so geringen Bruchtheil, dass letztere nicht mehr durch die Gefriermethode direct nachzuweisen sind. Doch sind derartige Producte bekanntlich bereits auf indirectem Wege nachgewiesen worden. So konnte von Hantzsch und Vagt[24]) auf Grund von Vertheilungsversuchen auf die Existenz von Jodhydraten, -glycerinaten und -ätheraten geschlossen und von Strömholm[25]) auf Grund von Löslichkeitsversuchen die Existenz von Jodalkoholaten und -ätheraten nachgewiesen werden. Ebenso sprechen für diese Auf-

---

[21]) Vergl. Krüss und Thiele, Spektrometrische Messungen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **7**, 52.

[22]) Wiedem. Annalen **41**, 299.

[23]) Zeitschr. f. phys. Chem. **17**, 107.

[24]) Zeitschr. f. phys. Chem. **38**, 705.

[25]) Zeitschr. f. phys. Chem. **44**, 721.

fassung die von Mc. Intosh[26]) bei tiefer Temperatur erhaltenen Bromanlagerungsproducte an Alkohol, Aether und Essigester von den Formeln $C_2H_5OH.Br_2$; $(C_2H_5)_2O.Br_2$; $(C_4H_8O_2)_2(Br_2)_3$ u. a. m.

Danach darf man wohl allgemein schliessen, dass alle Stoffe, die Jod braun lösen, hierbei (wenigstens partiell) Additionsproducte liefern. Auf einer solchen Prämisse fusst denn auch Lachman[27]), wenn er aus der Auflösungsfarbe von Jod in den verschiedensten Flüssigkeiten schliesst, dass nur die Lösungsmittel mit disponibler Affinität oder mit sogenanntem ungesättigten Charakter Jod braun zu lösen, d. h. es anzulagern vermögen, wie z. B. Alkohole, Aether, Ketone, Säuren, Ester, Thio- und Stickstoffverbindungen, Alphyl- und Aryljodide. Für die Anlagerfähigkeit der letzteren dürften auch die in jüngster Zeit von Thiele und Peter[28]) bei tiefer Temperatur dargestellten Jodidchloride (z. B. $CH_3J.Cl_2$) sprechen.

Jedoch zeigen sich hier ebenso wie bei den aufgefundenen festen Perjodiden konstitutive Einflüsse, die das Zustandekommen dieser labilen Jodanlagerung verhindern können. So löst sich nach Vaubel[29]) Jod zwar in Eisessig und Acetaldehyd mit brauner Farbe, dagegen in Mono-, resp. Trichloressigsäure und Chloral mit violetter, ja sogar in Tetrachloräthylen trotz vorhandener Kohlenstoffdoppelbindung mit violetter Farbe — also ohne Bildung von Additionsproducten. Als Ursache dürfte hier wohl nur ein polarer, d. h. positiv-negativer Gegensatz in Betracht kommen. Je negativer, bezw. halogenreicher die organische Verbindung wird, um so geringer ihre Tendenz, noch Halogen anzulagern. Diese Erscheinungen hängen offenbar mit den bekannten Beobachtungen zusammen, dass die Bromaddition an eine Kohlenstoffdoppelbindung mit der Zunahme negativer

---

[26]) Journ. chem. Soc. **87**, 784.
[27]) Journ. Amer. chem. Soc. **25**, 50.
[28]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2842.
[29]) Journ. f. prakt. Chem. **63**, 381.

Gruppen im Molekül abnimmt, wie dies kürzlich von H. Bauer[30]) genauer verfolgt worden ist.

Zur Konstitution der Haloïdanlagerungsproducte.

Die Perhaloïde und Hydroperhaloïde sind hinsichtlich ihrer geringen Stabilität und auch ihrer intensiven Farbe den neuerdings hauptsächlich von v. Baeyer[31]) und Vorländer[32]) untersuchten lockeren Halogenwasserstoff-Anlagerungsproducten an die Seite zu stellen, die sich durch „Halochromie“ auszeichnen und namentlich beim Dibenzalaceton und verwandten Verbindungen mit der Gruppe CH:CH.CO.CH:CH auftreten. Die hier behandelten Haloïdverbindungen liefern auch einen Beitrag zur Aufklärung über die Natur jener Additionsproducte, die von v. Baeyer und Vorländer in verschiedenem Sinne gedeutet wird.

Nach v. Baeyer ist in den farbigen Halogenwasserstoff-Additionsproducten, die vor den farblosen, normalen Producten der Addition von Halogenwasserstoff an die Kohlenstoffdoppelbindung entstehen, der Halogenwasserstoff „halochrom“ an das Ketoncarbonyl fixirt. Dem entgegen handelt es sich nach Vorländer um so geringe Affinitätsverschiebungen, dass sie durch die gewöhnlichen, starren Structurformeln nicht wiederzugeben, und dass daher die Hydrohaloïde als additionsisomere, energetisch verschiedene Molekülverbindungen anzusehen sind. Das Carbonyl dieser ungesättigten Ketone sei wenig reactionsfähig; die Additionsstelle liege fast durchweg über den Kohlenstoffdoppelbindungen, an denen alle im Moleküle verfügbaren Affinitäten verdichtet seien.

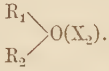
---

[30]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3317; Journ. f. prakt. Chem. **72**, 201.

[31]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2679 u. 3612; **38**, 582.

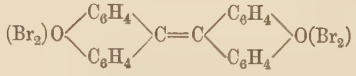
[32]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1470 u. 3528; Liebig's Annalen **341**, 1.

Nun geben allerdings, wie Vorländer selbst gefunden hat, Phenanthren, Diphenylbutadiën und Stilben keine Additionsproducte mit Halogenwasserstoff[33]). Diese Stoffe geben auch gleich dem Dinaphtostilben nach den eigenen Versuchen mit Brom und Jod keine Anlagerungsproducte. Allein schon beim Diäthoxystilben lässt sich ein (wenn auch unbeständiges) Bromanlagerungsproduct beobachten, und Diäthoxydinaphtostilben vermag wenigstens in Lösung, wie erwähnt, Bromwasserstoff anzulagern. Von entscheidender Bedeutung ist aber die Existenz der Perhaloïde des Diäthoxydinaphtostilbendibromids. Denn in diesem Körper ist keine Aethylendoppelbindung mehr vorhanden; es können somit, zumal auch das sauerstofffreie Dinaphtostilben kein Perhalogen aufnimmt, einzig die Sauerstoffatome die Anlagerung bewirken. Die Addition von Halogen und damit wohl auch die von Halogenwasserstoff vollzieht sich also primär am Sauerstoff; die betreffenden Producte sind vom Typus



Berücksichtigt man aber nunmehr die Stärke der Additionstendenz, wie sie sich, um nur an das Perbromid des Diäthoxydinaphtostilbens und das seines Dibromids zu erinnern, in Abhängigkeit vom Massendruck hat abschätzen lassen, so zeigt sich, dass die Kohlenstoffdoppelbindung die Reactionsfähigkeit ungemein erhöht, dass ihr also secundär eine „reactive“ Wirkung nach Vorländer beizumessen ist.

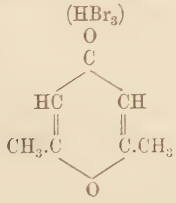
Somit wird auch beim Dixanthylen, das dem Diäthoxydinaphtostilben formell ähnlich scheint, die Additionstendenz von den Sauerstoffatomen geäussert werden, während die Kohlenstoffdoppelbindung ebenso wie bei jenem intact bleiben kann. Dem Tetrabromid kann also die einfache Additionsformel



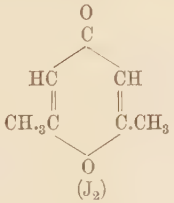
[33]) Liebig's Annalen, loc. cit.

zuertheilt werden, ohne dass hierbei eine Umlagerung[34]) anzunehmen nöthig wäre.

Ebenso wird auch die klassische Verbindung des sogenannten vierwerthigen Sauerstoffs, das Dimethylpyron, in seinem Perjodid das Halogen am Sauerstoff fixiren; und es dürfte sich hier nur um die Entscheidung handeln, ob sich das Jod am Brücken- oder am Keto-Sauerstoff befindet. Da nun Dibenzalaceton als typisches ungesättigtes Keton überhaupt nur ein Keto-Sauerstoffatom besitzt, also mittelst dessen seinen Perhalogenwasserstoff addiren muss, so wird dies sicher auch bei der Bildung der Hydroperhaloïde des Dimethylpyrons der Fall sein[35]). Kommt doch auch bei diesen wie bei jenem des Dibenzalacetons auf zwei Moleküle ungesättigtes Keton ein Molekül Halogenwasserstoff; giebt doch ferner Dimethylpyron genau wie Dianisalaceton wohldefinirte dimolekulare Hydroperhaloïde vom gleichen Typus $(R_2CO)_2HX.X_2$, die unter Verlust der Krystallisationsfähigkeit noch mehr Halogen aufzunehmen vermögen. Anders dürften die Verhältnisse beim einfachen Jodadditionsproducte des Dimethylpyrons liegen. Da dergleichen braune Jodide nie bei Ketonen, sondern nur bei ätherartigen Oxyden auftreten, so dürfte auch im Dimethylpyronjodid das Jod am Brückensauerstoff gebunden sein und man hätte danach:



Hydrotribromid



Di-(?)jodid

des Dimethylpyrons.

Jedenfalls sind also die Perhalogenide Verbindungen des ungesättigten Sauerstoffs; sie sind also die Analoga des nicht

---

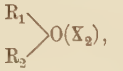
[34]) Nach Werner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3307.

[35]) Willstätter und Pummerer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3748.

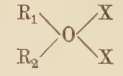
isolirbaren, aber nach Hantzsch[36]) in einer Wasser-, Aether- und Glycerin-Jodlösung vorhandenen Jodhydrats, Jodätherats und Jodglycerinats; sie sind Jodanlagerungsproducte complicirter organischer Derivate des Wassers.

Nach alledem wird also auch die Bildung der farbigen Hydrohaloïde der ungesättigten Ketone gemäss der Auffassung v. Baeyer's primär durch den Sauerstoff[37]) erfolgen, und die Aeusserung dieser Affinität durch die übrigen Gruppen im Ketonmolekül nur secundär verstärkt werden. So wird aber auch die intensive Farbvertiefung durch die Anlagerung des Halogenwasserstoffs schwerlich in Folge seiner Eigenschaft als Säure auftreten, sie wird schwerlich eine wahre „Halo-chromie" sein; denn auch das dunkelschwarze Perbromid des Diäthoxydinaphtostilbens u. s. w. zeigt jene auffallende Lichtabsorption, und Dibenzalaceton bildet mit Quecksilberchlorid, dem gar keine Eigenfarbe zukommt, nach Strauss[38]) unter intensiver Farbvertiefung eine Doppelverbindung.

Die Frage, ob der Sauerstoff in den behandelten Haloïden vierwerthig ist oder nur mit einer Rest- oder Nebenvalenz das Halogen, bezw. den Perhalogenwasserstoff bindet, lässt sich allerdings mit Hülfe der Verbindungen von der einfachsten Zusammensetzung



also z. B. der *Tetra*halogenide des *Diäthoxy*dinaphtostilbens u.s.w. sowie auch des Bromalkoholats, $C_2H_5.OH.Br_2$, oder Bromätherats, $(C_2H_5)_2O.Br_2$, von Mc. Intosh nicht entscheiden, da sich hier die Formel mit vierwerthigem Sauerstoff

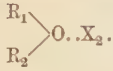


[36]) loc. cit.

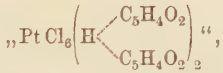
[37]) Vergl. Zincke, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 130; **38**, 783; Rosenheim, ebenda **37**, 3662.

[38]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3277.

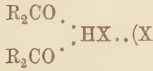
ebenso gut construiren lässt wie die Formel mit Nebenvalenz



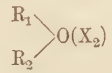
Jedoch lässt sich zeigen, dass die üblichen Valenzformeln versagen bei den complicirten Verbindungen. So bieten schon Verbindungen wie das Bromadditionsproduct des Essigesters, $(C_4H_8O_2)_2(Br_2)_3$, sowie die zahlreichen Halogenwasserstoff-Additionsproducte des Acetons, $(CH_3)_2CO(HBr, 5HCl)$, Alkohols, $C_2H_5.OH(2\,HJ, 2\,HBr, 5\,HCl)$, Aethers, $(C_2H_5)_2O(HJ, 5\,HCl)$ und ähnliche so grosse Schwierigkeiten, dass Mc. Intosh[39]) zu ihrer structurellen Formulirung die Valenz des Sauerstoffs bis zur Zahl zwölf steigern muss. Hierzu kommt, dass die neu beobachteten Hydroperhaloïde der ungesättigten Ketone von der Form $(R_2CO)_2HX.X_n$ — ähnlich dem von Werner[40]) entdeckten Platindoppelsalz des Pyrons, $(C_5H_4O_2)_4H_2PtCl_6$ und anderen Additionsproducten — *auf ein Mol. Halogenwasserstoff zwei Mol. der organischen Verbindung* enthalten, also überhaupt nicht vermittelst ganzer Valenzen structurell dargestellt werden können. Und wie der Zusammenhalt obiger Platinverbindung nur durch Nebenvalenzen zwanglos dargestellt werden kann:



so gilt dasselbe auch für die complicirten Hydroperhaloïde gemäss der Formel



Darnach werden aber auch die einfacher zusammengesetzten, hierher gehörigen Verbindungen von der Form

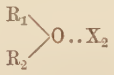


---

[39]) loc. cit.; Journ. chem. Soc. **85**, 919.

[40]) Liebig's Annalen **322**, 301.

nicht Structurverbindungen mit vierwerthigem Sauerstoff, sondern Nebenvalenzverbindungen



sein, deren einfachster anorganischer Repräsentant im Chlorhydrat, $Cl_2..(H_2O)_8$ [41]), gegeben ist.

Die Hydroperhaloïde $(R_2CO)_xHX_n$, deren einfachster Vertreter in dem Hydrotrijodid des Methylanthranols, $C_{15}H_{12}O, HJ_3$ [42]) vorliegen dürfte, sind natürlich den Hydroperhaloïden von Aminen, z. B. dem Hydroperjodid des p-Bromdimethylanilins, $Br.C_6H_4.N(CH_3)_2$, HJ_3 [43]), und damit wieder den Perhaloïden der Ammoniumbasen und Alkalimetalle analog. Man könnte letztere auch insgesammt als Polyhalogenide bezeichnen und den Polysulfiden vergleichen.

Sonach liegt es nahe, die Hydroperhaloïde von Sauerstoffverbindungen, analog den Ammoniumperhaloïden, als Complexsalze aufzufassen, so dass sich in der Existenz der Hydroperhaloïde des Dimethylpyrons, des Dibenzalacetons und seiner methoxylirten Derivate sowie schliesslich auch in der des Hydroperbromids der Essigsäure [44]) die „basische Natur" des darin vorhandenen Sauerstoff zeigte, genau wie sich in der Existenz von Triphenylmethanpolyjodid eine (wennschon sehr schwach) basische Natur des Triphenylmethyls ausspricht. In allen diesen Verbindungen wird also ein gewisser polarer (elektrischer) Gegensatz zwischen dem negativen Perhaloïdcomplex und dem positiven (organischen) Rest herrschen

Je mehr aber die positive Natur der sauerstoffhaltigen Gruppe abnimmt, um so mehr tritt auch die Fähigkeit zur

---

[41]) Roozeboom, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 299 R.

[42]) Liebermann und Mamlock, loc. cit.

[43]) Samtleben, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1191.

[44]) Steiner, loc. cit.

Bildung von Hydroperhaloïden zurück, wie denn auch nach Dafert[45]) die Bildung von Ammoniumperjodiden durch Einführung negativer Gruppen erschwert wird. So werden auch die Hydroperhaloïde von Sauerstoffverbindungen nur bei relativ noch ziemlich stark basenbildenden Oxyden auftreten; nimmt diese Fähigkeit ab, so können dafür unter Umständen einfache Haloïd-, und speciell Jod-Additionsproducte bestehen, wie sie in den Diäthoxydinaphtostilben-Perjodiden realisirt sind.

Zusammenfassung.

Die Existenz von farbigen Additionsproducten von Diäthoxydinaphtostilben und seinem farblosen Dibromadditionsproduct und das Fehlen solcher Anlagerungsproducte bei den entsprechenden sauerstofffreien Verbindungen, dem Dinaphtostilben und Dinaphtostilbendibromid zeigt, dass für das Zustandekommen dieser Addition der Sauerstoff wesentlicher ist als die Kohlenstoffdoppelbindung. Das Halogen aber ist wohl vermittelst Nebenvalenzen an den Sauerstoff gebunden und die betreffenden Perhaloïde erhalten die Formeln:

$$\begin{matrix} C_2H_5.O.C_{10}H_6.CH : CH.C_{10}H_6.OC_2H_5 \\ \vdots \qquad\qquad\qquad\qquad \vdots \\ X_2 \qquad\qquad\qquad\qquad X_2 \end{matrix}$$

und

$$\begin{matrix} C_2H_5O.C_{10}H_6.CHBr.CHBr.C_{10}H_6.OC_2H_5. \\ \vdots \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \vdots \\ X_2 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad X_2 \end{matrix}$$

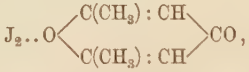
Dass auch einfacher constituirte Sauerstoffverbindungen Jodadditionsproducte geben, zeigt die kryoskopisch nachgewiesene Existenz eines Dimethylpyron(di?)jodids in indifferenter Lösung. Da eine solche Lösung (in Tetrachlorkohlenstoff) braun ist, obgleich sich Jod violett löst, so ist damit direct nachgewiesen, dass in braunen „Jodlösungen" molekulare Verbindungen zwischen Jod und Lösungsmittel vorhanden sind. Obgleich auf ein Atom Sauerstoff der organischen Verbindung in der Regel ein Halogenmolekül kommt, kann die Zahl der an die organische Ver-

[45]) Wiener Monatsh. **4**, 496.

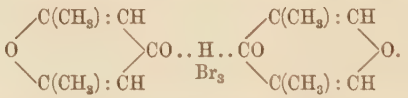
bindung addirbaren Jodmoleküle doch auch erheblich grösser sein; denn es existirt z. B. vom Dixanthylen ein Dekajodid, $C_{26}H_{16}O_2.J_{10}$.

Perhaloïde, also reine Halogenadditionsproducte, bilden sich vorwiegend aus Verbindungen mit ätherartig gebundenem Sauerstoff; sie sind gewissermassen die organischen Analoga des Brom- und Chlorhydrats. Dagegen konnten aus ungesättigten Ketonen — mit der Gruppe $(CH:CH)_2CO$ — durch Einwirkung von Brom und Jod bisher nur dimolekulare Hydroperhaloïd-Additionsproducte von der Form $(R_2CO)_2HX,X_n$ isolirt werden.

Dimethylpyron, das ein Keto- und ein ätherartig gebundenes Sauerstoffatom enthält, bildet sowohl ein Jodid, also wohl von der Formel



als auch ein dimolekulares Hydrotribromid von der Formel



Die Existenz von Verbindungen vom Typus $(R_2CO)_2HX,X_n$ gestattet nicht ihre Formulirung durch Structurformeln mit vierwerthigem Sauerstoff; diese Körper, und somit auch die übrigen sind also besser nicht als Structurverbindungen, sondern als molekulare aufzufassen, die durch Neben- oder Residualvalenzen zusammen gehalten werden.

Alle diese Producte sind dementsprechend sehr lockerer Art. Sie zerfallen also sehr leicht in ihre Componenten. So ist in ihrer Lösung — falls eine solche überhaupt herstellbar ist — stets ein Gleichgewicht zwischen dem Additionsproduct und seinen Componenten vorhanden. Desgleichen ist auch die Ausscheidung der Additionsproducte sowie ihr Zusammensetzungsverhältnis stark abhängig von der Natur (dissociirenden Kraft) des Lösungsmittels und der Concentration der Addenden. Speciell bei dem Jodid des Dimethylpyrons zeigt sich die Zu-

nahme der Dissociation in Lösung mit Zunahme der Temperatur durch eine Farbänderung von braun in violett.

Endlich ist am Diäthoxydinaphtostilben nachgewiesen, dass auch bei sauerstoffhaltigen echten Aethylenkörpern das Brom nicht nur unter Lösung der Kohlenstoffdoppelbindung das normale, farblose Dibromid bildet, sondern primär vorher ein sehr labiles, schwarzes Bromanlagerungsproduct erzeugen kann, das sich leicht unter Bromverlust in ersteres umwandelt. Vielleicht dürfte überhaupt in solchen Fällen zuerst ein molekulares Bromadditionsproduct entstehen:

$$C_2H_5O.C_{10}H_6.CH:CH.C_{10}H_6.OC_2H_5 \longrightarrow C_2H_5O.C_{10}H_6.\overset{\overset{\vdots}{Br_x}}{\underset{Br}{CH}}.\overset{\overset{\vdots}{Br_x}}{\underset{Br}{CH}}.C_{10}H_6.OC_2H_5.$$

Experimenteller Theil.

α-Diäthoxydinaphtostilben, $C_{26}H_{24}O_2$.

Die Verbindung wurde nach der Vorschrift von Elbs[46]) dargestellt. Nur wurden die letzten Mengen aus den Mutterlaugen nicht mit Pikrinsäure als Dipikrat, sondern der einfacheren Zerlegung wegen mit Jod als Perjodid gefällt.

In Ergänzung der Angaben von Elbs über die Unterschiede der zwei merkwürdigen Modificationen sei hinzugefügt: Die labile weisse Form krystallisirt nur aus hochsiedenden Lösungsmitteln wie Eisessig, Amylalkohol und Anilin und zwar nur aus verdünnten Lösungen, während aus concentrirten Lösungen auch die gelbe Form ausfällt. So schied sich aus concentrirter, heisser Eisessiglösung zuerst die gelbe Form in compakten Tafeln ab; über diese lagerte sich später bei Vermeidung von Erschütterung ein Flaum der weissen Nadeln, eine Erscheinung, die für die grössere Löslichkeit der labilen Form sprechen könnte. Wurden die Nadeln abfiltrirt, so konnte mit

[46]) Journ. f. pract. Chem. **47**, 44.

dem Filtrat ein weiterer Theil der gelben Bodenkrystalle in weisse überführt werden u. s. w. Eine ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab normale Werthe; nur in Benzollösung scheint eine gewisse Association vorhanden zu sein.

Lösungsmittel	Schwefelkohlenstoff	Aethylenbromid	Benzol
Farbe der Lösung	intensiv gelb, keine Fluorescenz	mässig gelb, schwache Fluorescenz	gelblich, starke Fluorescenz
Constante	23,5	64,5	26,1
Gewicht d. gelösten Stoffs / Gewicht d. Lösungsmittels	0,4504 / 15,01	0,2666 / 27,89	0,1932 / 11,18
Beob. Siedep.-Erhöhung	0,170°	0,160°	0,087°
Gefundenes Molgew.	396	385	514
Berechnetes Molgew.	368	368	368

Dementsprechend haben beide Formen in Lösung niemals einen Unterschied erkennen lassen; beide lösen sich in den meisten Medien mit schwach gelbem Farbton und mehr oder minder schwacher Fluorescenz. Merkwürdiger Weise werden aber diese Lösungen durch Zusatz von reinem Schwefelkohlenstoff intensiv gelb, was wohl durch Anlagerung von Schwefelkohlenstoff an die stark ungesättigte Substanz erklärt werden könnte. In Berührung mit irgend einem Lösungsmittel geht die weisse Form, die trocken bei gewöhnlicher Temperatur unbegrenzt beständig erscheint, auch bei Lichtabschluss in die gelbe über. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich beide Formen mit braunrother Farbe, die langsam, in Folge tieferer Einwirkung der Säure, in Grün umschlägt. Die Angabe von Elbs, dass die Eisessiglösung in der Siedehitze farblos werde, konnte nur in Bezug auf die verschwindende Fluorescenz, nicht aber bezüglich der gelben Farbe bestätigt werden.

Diese Modificationen des Diäthoxydinaphtostilbens verhalten sich also wie physikalisch Isomere.

Im Gegensatze dazu bleiben die beiden — gelben und weissen — Formen des Dibenzoyläthylens,

$$C_6H_5CO.CH : CH.COC_6H_5,$$

die deshalb auch flüchtig untersucht wurden, anfangs als solche in Lösung bestehen, so dass, in Bestätigung der Ergebnisse von Paal[47]), diese beiden Formen wirklich chemisch isomer sind. Es geht thatsächlich die gelbe „trans"-Form durch Belichtung unter Entfärbung der gelben Lösung in die höher schmelzende, lichtstabile „cis"-Form über, die durch Halogenwasserstoffsäure wieder in die andere überführbar ist. In alkoholischer Lösung konnte aber bei Lichtabschluss die Photoreaction nicht rückgängig gemacht werden. Es liegt also anscheinend keine umkehrbare photochemische Reaction wie z. B. bei den polymeren Substanzen Anthracen und Dianthracen vor[48]). Eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab für beide Formen des Dibenzoyläthylens gleiche Molekulargrösse.

Lösungsmittel: Aethylenbromid (k = 118).

Form	Gewicht des Gelösten / Gew. d. Lösungsmittels	Depression	Molgew. gefunden	Molgew. berechnet
gelbe	0,0627 / 23,840	0,128°	242,4	236
gelbe	0,1071 / 23,840	0,208°	254,8	236
weisse	0,0948 / 21,434	0,186°	268,2	236

Beide Modificationen absorbiren in feiner Vertheilung über Quecksilber in einer Ammoniakatmosphäre kein Ammoniak; es verhält sich also keine Form wie ein Enol, wodurch Paal's Ansicht von der Stereoisomerie der beiden Formen gestützt wird.

[47]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 168.

[48]) Luther und Weigert, Zeitschr. f. phys. Chem. **51** 297.

1. Perhaloide.

Diäthoxydinaphtostilbentetrajodid,

$$C_2H_5O.C_{10}H_6.CH:CH.C_{10}H_6.OC_2H_5$$
$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$
$$J_2 \qquad\qquad J_2$$

So leicht Diäthoxydinaphtostilben Jod addirt, so ist es doch nicht ganz einfach, das Anlagerungsproduct von constanter Zusammensetzung zu erhalten, da der Jodgehalt des Productes durch Einflüsse, die bei gewöhnlichen Reactionen nicht in Betracht kommen, stark beeinflusst wird. So wurden z. B. aus heissen Eisessiglösungen beim Erkalten dunkelgrünblaue Nädelchen mit 47 bis 48 pC. Jodgehalt erhalten, deren Jodzusammensetzung also zwischen der des Tetrajodids mit 57,95 pC. und der des Dijodids mit 40,79 pC. steht. Beim Vermischen heisser Eisessiglösungen der Componenten kommt überhaupt keine Fällung zu Stande, wie denn auch das frisch gefällte Product beim Erhitzen rasch wieder in Lösung geht, bezw. dissociirt wird. Auch durch andere, noch indifferentere Lösungsmittel wird die Zusammensetzung des gefällten Productes beeinflusst. So fiel beim Zusammengeben verdünnter, kalter Chloroform-, bezw. Schwefelkohlenstofflösungen der Addenden bei Jodunterschuss zunächst ein Product von dunkelgrünbraunem Farbton mit nur rund 51,5 pC. Jod und erst beim weiteren Jodzusatz das Tetrajodid (mit 58 pC. Jod) aus.

Associirende Lösungsmittel wie Schwefelkohlenstoff und Chloroform, die beide Componenten reichlich lösen, aber das Anlagerungsproduct nur wenig aufnehmen und kaum zerlegen, sind deshalb zur Darstellung wohl geeignet. Stark dissociirende Medien aber wie Alkohol und Aceton, in denen die Muttersubstanz fast unlöslich ist, färben sich über dem Jodid stark jodbraun, bewirken also starken Zerfall. So erhält man aus warmen Acetonlösungen schliesslich nur das gelbe Stilben, indem das Jod des zunächst gefallenen Jodids in der Form von Jodaceton weggenommen wird.

Aus diesem Verhalten ergiebt sich die geeignete Darstellung des Tetrajodids:

Man versetzt eine kalte Lösung von Diäthoxydinaphtostilben in einem associirenden Medium wie Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Chloroform mit einem grossen Ueberschuss einer concentrirten Jodlösung in demselben Medium. Es entsteht fast momentan eine dunkelfarbige, voluminöse Fällung, die nur scharf abgesaugt und auf Thon stark abgepresst wird. Von einer besonderen Reinigung des Productes durch Auswaschen oder Umfällen musste natürlich wegen der eben geschilderten Eigenschaften abgesehen werden. Das abgepresste Product wurde noch kurze Zeit im Exsiccator über Kali und Paraffin stehen gelassen und alsdann zur Vermeidung von Jodverlusten in ein Wägeröhrchen mit eingeschliffenem Glasstopfen gefüllt. Diese Art der Bereitung gilt auch für die folgenden Producte.

Zur Analyse wurde das Jodid in einen mit eingeschliffenem Stopfen versehenen Kolben gewogen mit viel Schwefelkohlenstoff übergossen und mit $^1/_{10}$-norm. überschüssiger Thiosulfatlösung versetzt. Beim Durchschütteln der Lösungen fixirt das Thiosulfat das freie Jod aus der violetten Schwefelkohlenstofflösung; dadurch werden, um das gestörte Gleichgewicht wieder herzustellen, neue Mengen des im Schwefelkohlenstoff noch suspendirten Jodids gelöst, das Jod wird wieder weggenommen u. s. w., bis schliesslich die rein gelbe Lösung vom Diäthoxydinaphtostilben im Schwefelkohlenstoff zurückbleibt. Die wässrige Schicht zeigt alsdann mit Methylorange keine Säurereaction; das in ihr noch vorhandene Thiosulfat wird zurücktitrirt. Die getrocknete, verdunstete Schwefelkohlenstofflösung hinterlässt reines Stilben.

Von den zahlreichen Analysen der so dargestellten Producte seien folgende angeführt:

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{28}H_{24}O_2.J_4$	I.	II.	III.
J	57,95	57,96	57,85	58,30

Einmal wurde auch das Jod nach Carius im geschlossenen Substanzgläschen bestimmt und gefunden 57,78 (ber. 57,95).

Das Product von constanter Zusammensetzung ist somit offenbar ein Tetrajodid. Es erscheint trocken als ein amorphes, compaktes Product von dunkelbraunem Farbton. Seine Zerfallproducte dagegen, die Producte von geringerem Jodgehalte zeigen, wie angegeben, einen mehr grünbraunen bis blaugrünen Ton. Der Schmelzpunkt oder richtiger das Zersetzungsintervall hängt, wie bei allen diesen Producten, im hohen Grade von der Art des Erhitzens ab; es liegt beim Tetrajodid etwa zwischen 130—135°, bei den jodärmeren Producten jedoch höher (gegen 135—145°). Die Muttersubstanz schmilzt bei 185°.

α-Diäthoxydinaphtostilbendibromid-Tetrajodid,

$$C_2H_5O.C_{10}H_6.CHBr.CHBr.C_{10}H_6.OC_2H_5$$
$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$
$$J_2 \qquad\qquad J_2$$

Das schon von Elbs dargestellte farblose Dibromadditionsproduct wurde aus verdünnten Schwefelkohlenstofflösungen der Componenten unter möglichster Vermeidung eines Bromüberschusses auf Petroläther zusatz in rein weissen Flocken gewonnen, die sofort nach dem Trocknen verwandt wurden, da das Product nur schlecht krystallisirt und sich in dissociirenden Medien leicht beim Erwärmen zersetzt. Deshalb erwiesen sich auch zur Darstellung des Jodadditionsproductes nur die stark associirenden Solventien wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff geeignet. In Folge der grossen Unlöslichkeit des Dibromids in diesen Medien ist das Jodadditionsproduct aus Lösungen nur schwierig zu gewinnen. Am besten suspendirt man das Bromid in trocknem Benzol und fügt eine concentrirte Lösung von Jod in demselben Medium hinzu, wodurch das farblose Product in einen schwarzen Körper verwandelt wird, der trocken einen rothbraunen Farbton annimmt und bei 146—152° unter Zersetzung schmilzt. Weniger zur Darstellung geeignet ist Eisessig und absoluter Aether, ganz

ungeeignet wasserhaltiger Aether und vor allem Alkohol; das so erhaltene Product zeigt schon durch seine grünschwarze Farbe einen anderen Verlauf der Reaction an.

Aus dem Bromidperjodid lässt sich auf keine Weise nur das Jod entfernen, also das Bromid wiedergewinnen; vielmehr wird durch alle Mittel, wie Quecksilber, Aceton, alkoholische Kalilauge, -Thiosulfatlösung und -Schwefligsäure, stets das Gesammthalogen entzogen und das reine Diäthoxydinaphtostilben zurückgewonnen.

Zur Analyse wurde eine getrocknete und gewogene Menge des nach obiger Angabe bei Gegenwart von viel überschüssigem Jod dargestellten Präparates in viel Alkohol gegeben und dann tropfenweise wässrige Schwefligsäure bis zur Entfärbung zugesetzt, hierauf mit viel Wasser verdünnt, das ausgefällte reine Stilben abfiltrirt, zur Controlle gewogen, das Filtrat nebst Waschwasser angesäuert und die Halogene durch volumetrisch-gewichtsanalytische Combination bestimmt. Alle Präparate von verschiedener Darstellung erwiesen sich danach als ein und dasselbe Tetrajodid, $C_{26}H_{24}O_2Br_2.J_4$, das freilich mehr oder minder durch ein jodärmeres Product verunreinigt war, da der Jodgehalt stets einige Procente hinter dem für ein Tetrajodid berechneten zurückblieb.

	Berechnet für $C_{26}H_{24}O_2Br_2.J_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
Br	15,45	15,93	15,80	16,18
J	48,98	45,89	43,87	42,71

Das Dijodid, $C_{26}H_{24}O_2Br_2.J_2$, erfordert nur 32,45 pC., also etwa 16 pC. weniger Jod.

Jedenfalls ist damit die wichtige Thatsache erwiesen, dass auch eine Sauerstoffverbindung ohne Aethylenbindung, genau wie das entsprechende Aethylenderivat, Jod zu addiren vermag.

Dass ein reines Tetrajodid schwer zu erhalten ist, wird wohl in erster Linie davon herrühren, dass das farblose, feste Dibromid nur unvollkommen das Jodmaximum aus der Lösung

fixirt, zumal hierzu auch ein Maximum des Joddrucks in der Lösung nöthig wäre.

Perbromid des α-Diäthoxydinaphtostilbendibromids,

$$C_2H_5O.C_{10}H_6.CHBr.CHBr.C_{10}H_6.OC_2H_5\ (?).$$
$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$
$$Br_2 \qquad\qquad Br_2$$

Die Anlagerung von Brom an das farblose Dibromid lässt sich nur in concentrirten Bromlösungen und in associirenden Medien bei Suspension des Bromids erzielen. In einer Schwefelkohlenstofflösung des wenig löslichen Bromids liess sich bei Bromzusatz nur eine Schwarzfärbung der Lösung, aber keine Fällung constatiren. Zur möglichsten Vermeidung einer Bromirung bei der nöthigen starken Bromconcentration wurde das feste Bromid in auf -75^0 (im Aether-Kohlensäuregemisch) abgekühltem Schwefelkohlenstoff suspendirt und mit der gekühlten, starken Bromlösung im grossen Ueberschuss versetzt, wodurch das farblose Bromid in einen schwarzen Körper übergeht, der sich im frischen Zustande unscharf zwischen 80—95° zersetzt, aber beim längeren Aufbewahren zufolge von Bromverlust und Bromirung einen höheren Schmelzpunkt zeigt. Schon beim Abpressen des Productes auf Thon macht sich starker Bromgeruch bemerkbar; aber auch trocken nimmt das Product andauernd merklich an Gewicht ab. Begreiflicher Weise wurde deshalb auch unter diesen Umständen der Bromgehalt erheblich niedriger gefunden, als einem Tetrabromid entsprechen würde. Da aber doch noch mehr Brom vorhanden war, als sich für ein Dibromid berechnet, dürfte das direct gewonnene Product das dem Tetrajodid analoge Tetrabromid sein.

	Berechnet für $C_{26}H_{24}O_2Br_2.Br_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
Gesammt-Br	56,59	47,46	50,30

Hierbei konnte nur das Gesammtbrom nach Carius bestimmt werden; denn Versuche, das Perbrom durch Suspendiren des Productes in Tetrachlorkohlenstoff und Ausschütteln

mit wässriger Jodkalium- und Thiosulfatlösung zu bestimmen, lieferten keine brauchbaren Resultate, da hierbei secundäre Processe, namentlich Bromirung, sich störend bemerklich machten.

Doch gelang wenigstens die glatte Regenerirung des Dibromids aus seinem Perbromid und zwar so: Von dem in Tetrachlorkohlenstoff bei möglichst niederer Temperatur dargestellten Anlagerungsproducte wurde baldmöglichst die Bromlösung decantirt, und durch Behandeln des Perbromids mit mehrfach erneuten Mengen erst von Tetrachlorkohlenstoff, dann von Eisessig und schliesslich von Petroläther das angelagerte Brom entfernt, wodurch das rein weisse Dibromid vom Schmelzp. 156° bis 158° zurückblieb.

Diäthoxydinaphtostilben-Perbromid,

$$C_2H_5O.C_{10}H_6.CH : CH.C_{10}H_6.OC_2H_5\,(?).$$
$$\quad\quad\quad

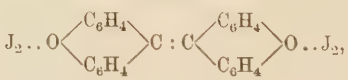
das normale Dibromid liefern müsste, zumal das farblose, normale Bromid sich nicht momentan bildet und, wie eben angegeben, erst bei viel stärkerer Bromconcentration Perbrom anlagert. Wird doch trocknes Diäthoxydinaphtostilben durch eine Spur von sehr verdünntem, trocknem Bromdampf augenblicklich blauschwarz, während sein normales Bromid erst im „concentrirten" Bromdampf das Halogen anlagert. Auch aus einer concentrirten Lösung des Stilbens in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform wird durch concentrirte Bromlösung momentan die schwarze Fällung des Perbromids erhalten. Leider konnte dasselbe, das dem Diäthoxydinaphtostilbentetrajodid entsprechend ein Tetrabromid sein dürfte, kaum charakterisirt und noch weniger analysirt werden, da es sich ungemein rasch verändert. Denn der bei tiefer Temperatur schwarze Körper wird an trockner Luft unter Bromabgabe sehr rasch erst violett und dann weiss, indem das normale, nur wenig verunreinigte Dibromid resultirt.

Demnach ist also wenigstens die Nichtidentität der beiden Perbromide (aus dem Stilben und dem Stilbendibromid), und damit die Bildung einer molekularen Verbindung vor einer structurellen Verbindung sicher gestellt.

Dixanthylen und Halogene.

Dixanthylen, $C_{26}H_{16}O_2$, wurde nach der Vorschrift von Gurgenjanz und v. Kostanecki[49]) dargestellt.

Dixanthylentetrajodid,



wird beim Zusammengeben der Componenten in berechneten Mengen aus nicht zu concentrirten Schwefelkohlenstoff- oder Chloroformlösungen als schwarzer, ziemlich dichter Niederschlag

[49]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2310.

gefällt, der gegen 135—140° unter Zersetzung nach vorheriger Jodabgabe schmilzt. Bei langsamer Abscheidung aus sehr verdünnten Lösungen wurde es auch feinkrystallinisch erhalten. Unter Alkohol wird aus diesem Jodid durch Thiosulfatlösung wie durch Schwefligsäure langsam (völlig erst nach etwa 24-stündigem Stehenlassen) reines, halogenfreies Dixanthylen regenerirt, wobei die alkoholische Thiosulfatlösung völlig neutral bleibt. Damit ist der Analyse der Weg gewiesen.

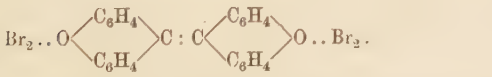
	Berechnet für $C_{26}H_{16}O_2J_4$	Gefunden I. (mit Thiosulfat)	Gefunden II. (nach Volhard)
J	53,50	58,70	60,30

Höhere Jodide des Dixanthylens.

Bei Gegenwart von viel überschüssigem Jod nimmt das Tetrajodid aus einer concentrirten Lösung von Jod in einem associirenden Medium wie Schwefelkohlenstoff noch Jod auf, was sich äusserlich schon durch die Farbänderung des Productes vom schwärzlichen in einen dunkelgrünen Ton kundgiebt. Entsprechend den Versuchsbedingungen scheinen hier mehr oder minder jodreiche Additionsproducte entstehen zu können. So lassen die wie oben ausgeführten Analysen solcher Producte auf die Existenz eines Octo-, resp. Dekajodids schliessen.

	Berechnet für $C_{26}H_{16}O_2.J_8$; $C_{26}H_{16}O_2.J_{10}$		Gefunden I. (m. Thiosulfat)	Gefunden II. (n. Carius)	Gefunden III. (n. Volhard)
J	73,80	77,88	77,90	78,95	74,70

Dixanthylentetrabromid,



Am besten wird dieses Bromid beim Zusammengeben verdünnter Schwefelkohlenstofflösungen der Componenten in Uebereinstimmung mit Gurgenjanz und v. Kostanecki als ziegel-

rother, flockiger Niederschlag erhalten. Das Additionsproduct zersetzt sich bei 215—220°. (Dixanthylen schmilzt bei 315°.) Durch Digeriren mit wässrig-alkoholischer Schwefligsäure lässt sich das Dixanthylen glatt wiedergewinnen, weniger glatt durch Thiosulfatlösung; alkoholisches Ammoniak erzeugt farbige Umwandlungsproducte.

	Berechnet für $C_{26}H_{16}O_2.Br_4$	Gefunden I. (n. Carius)	Gefunden II. (n. Volhard)
Br	47,05	46,60	47,85

Fast alle Lösungsmittel lassen das Tetrabromid unverändert, bleiben also so gut wie farblos, nur stark dissociirende Medien wie Alkohol färben sich gelb.

Dimethypyron und Jod.

Die Existenz eines Dimethylpyronjodids zeigt sich dadurch, dass aus einer Chloroform- oder Tetrachlorkohlenstofflösung der Componenten durch Hexan, resp. Petroläther ein gelbbrauner, zähflüssiger Körper ausfällt, der aus Jod und Dimethylpyron besteht, aus dem aber sich kein bestimmtes additionelles Product isoliren liess.

Dieses Zusammenausfallen der Componenten erinnert auch an das Verhalten von Phenol und Jod. Schon eine Spur des ersteren fixirt bekanntlich Jod und macht letzteres inactiv, indem es seine Lösung erschwert und Reactionsfähigkeit herabsetzt.

Die Existenz eines Dimethylpyronjodids liess sich aber scharf in Aethylenbromid als Lösungsmittel kryoskopisch nachweisen. Dieses Medium konnte deshalb gewählt werden, weil es zwar Jod mit braunrother Farbe, aber doch nach Beckmann[50]) ohne Veränderung der Molekulargrösse (J_2) löst.

[50]) Zeitschr. f. physik. Chem. **17**, 107.

Hierbei ergaben in der That Gemische von Dimethylpyron und Jod viel kleinere Depressionen als sich additiv berechnet. Um jedoch den hierbei möglichen Fehlerquellen Rechnung tragen zu können, wurden die im Folgenden zuerst mitgetheilten

kryoskopischen Bestimmungen des Gemisches zweier Stoffe[51]) in Aethylenbromid (k = 118)

ausgeführt und zwar so, dass einmal das Verhalten von *Jod* bei Gegenwart von verschiedenen Fremdkörpern und das andere Mal das Verhalten von *Dimethylpyron* gegenüber den gleichen Fremdkörpern in Aethylenbromid untersucht wurde. Von solchen Stoffen wurden als indifferente, Jod violett lösende m-Dinitrobenzol und Tetrachlorkohlenstoff gewählt; sodann als Repräsentanten der das Jod braun lösenden, also anlagerungsfähigen Stoffe Aethyläther, Naphtyläthyläther und Alkohol.

Die folgenden Tabellen zeigen in der ersten Columne die Componenten in der Reihenfolge ihres Zusatzes zum Aethylenbromid, in der zweiten die Gesammtconcentration in Millimol auf 100 g Lösungsmittel, in der dritten das Verhältnis zwischen der beobachteten und der additiv berechneten Depression, in der vierten Columne endlich die procentische Abweichung der Depression, d. i. die centenare Ergänzung zu der gefundenen, in Procenten der theoretischen ausgedrückten Depression.

---

[51]) Vergl. Wildermann, Zeitschr. f. physikal. Chem. **24**, 548 Ref.; Le-Blanc und Noyes, Zeitschr. f. physikal. Chem. **6**, 401.

Componenten	Concentration (Millimol)	Ger. Depression / Ber. Depression	Procentuelle Abweichung der Depression
1. System: Dimethylpyron und m-Dinitrobenzol.			
$C_7H_8O_2$	3,27	$\frac{0,351^0}{0,385^0}$	9,80 pC.
$C_7H_8O_2$	13,76	$\frac{1,470^0}{1,624^0}$	9,95 pC.
$C_6H_4(NO_2)_2$	19,14	$\frac{1,993^0}{2,259^0}$	11,78 pC.
$C_6H_4(NO_2)_2$	24,89	$\frac{2,518^0}{2,937^0}$	14,27 pC.
$C_6H_4(NO_2)_2$	28,35	$\frac{2,808^0}{3,346^0}$	16,08 pC.
2. System: Jod und m-Dinitrobenzol.			
$C_6H_4(NO_2)_2$	1,53	$\frac{0,170^0}{0,181^0}$	5,92 pC.
$C_6H_4(NO_2)_2$	4,81	$\frac{0,532^0}{0,567^0}$	6,25 pC.
$C_6H_4(NO_2)_2$	10,11	$\frac{1,080^0}{1,193^0}$	9,51 pC.
J_2	14,56	$\frac{1,582^0}{1,718^0}$	7,92 pC.
J_2	18,03	$\frac{1,952^0}{2,128^0}$	8,25 pC.
3. System: Jod und Tetrachlorkohlenstoff.			
CCl_4	7,62	$\frac{0,843^0}{0,899^0}$	6,23 pC.
CCl_4	16,20	$\frac{1,765^0}{1,913^0}$	7,75 pC.
J_2	18,81	$\frac{2,033^0}{2,220^0}$	8,42 pC.

Componenten	Concentration (Millimol)	Gef. Depression / Ber. Depression	Procentuelle Abweichung der Depression
	4. System: Jod und Aethyläther.		
$(C_2H_5)_2O$	8,77	0,925° / 1,034°	10,57 pC.
$(C_2H_5)_2O$	24,65	2,483° / 2,908°	14,63 pC.
J_2	30,34	2,990° / 3,580°	16,48 pC.
	5. System: Jod und Naphtyläthyläther.		
$C_{10}H_7OC_2H_5$	5,23	0,610° / 0,619°	1,37 pC.
$C_{10}H_7OC_2H_5$	10,37	1,180° / 1,224°	3,59 pC.
$C_{10}H_7OC_2H_5$	16,15	1,810° / 1,906°	5,01 pC.
J_2	27,07	2,945° / 3,194°	7,79 pC.
	6. System: Jod und Aethylalkohol.		
$C_2H_5.OH$	15,95	1,380° / 1,881°	26,65 pC.
$C_2H_5.OH$	26,57	1,924° / 3,136°	38,63 pC.
J_2	33,25	2,569° / 3,924°	34,53 pC.
J_2	39,92	3,214° / 4,711°	31,78 pC.
J_2	43,97	3,567° / 5,190°	31,17 pC.
	7. System: m-Dinitrobenzol und Aethylalkohol.		
$C_2H_5.OH$	12,78	1,182° / 1,505°	21,63 pC.
$C_2H_5.OH$	34,43	2,193° / 4,061°	46,00 pC.
$C_6H_4(NO_2)_2$	39,54	2,700° / 4,664°	42,11 pC.
$C_6H_4(NO_2)_2$	43,27	3,047° / 5,104°	40,30 pC.

Betrachtet man in den einzelnen Systemen zunächst ausschliesslich das Verhalten des erstzugesetzten Stoffes mit wachsender Concentration, so zeigt sich durchweg ein Ansteigen der Depressionsabweichung. Die gefundene Depression bleibt mehr und mehr hinter der theoretischen zurück, was einem Steigen des Molekulargewichts entspricht. Es liegen also die bekannten kryoskopischen Anomalien vor, wie sie sich besonders stark bei Phenolen und Alkoholen, namentlich beim Aethylalkohol in associirenden Medien zeigen[39]). Bei der höchst beobachteten Concentration betragt die depressionale Abweichung 46 pC., das Molgew. ist also fast das doppelte, der Associationsfactor fast 2.

Bei Zusatz der zweiten Componente steigen nun aber die Werte der vierten Columne fast gleichmässig weiter; nur im Systeme 2, 6 und 7 gehen sie zuerst etwas zurück. Sie verhalten sich also hierbei genau so, wie sich stark associirte Stoffe in Lösung bei Zusatz eines nicht associirten Stoffes verhalten sollten. Jedoch giebt das Verhalten der beiden Gruppen von Zusatzstoffen kein eindeutig differentes Bild. Die Bildung von Jodadditionsproducten jener braun lösenden Stoffe lässt sich hier nicht erkennen. Die Versuchsresultate sind derartig, wie sie bei zwei sich kaum beeinflussenden Stoffen zu erwarten waren.

Ein ganz anderes Bild geben die Versuche mit Dimethylpyron und Jod in Aethylenbromid.

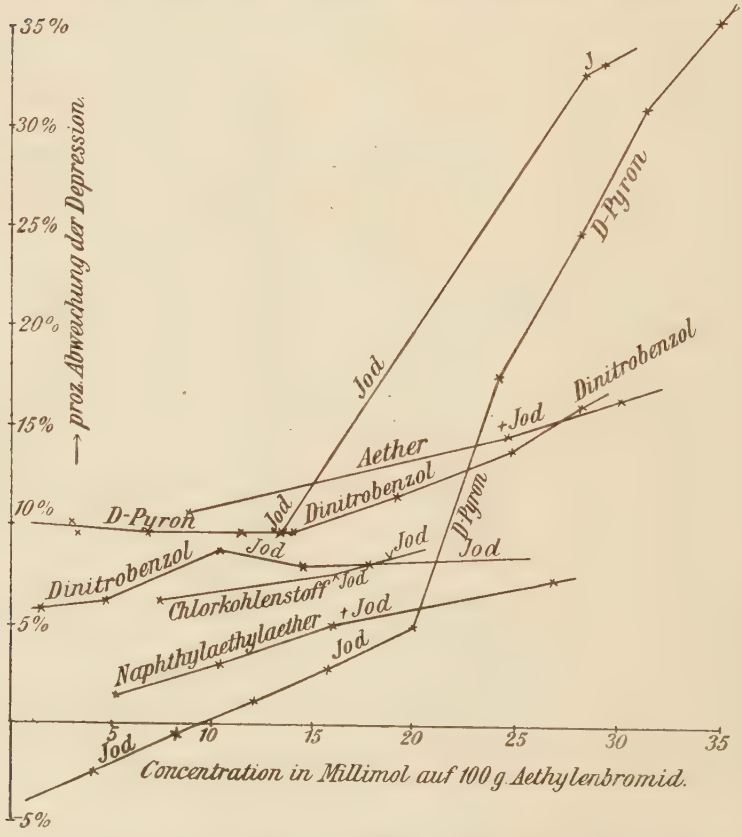
Zunächst wurde constatirt, dass die beiden Stoffe einander nicht chemisch verändern. Denn aus Gemischen von Aethylenbromid und Dimethylpyron mit bekannten Mengen Jod liess sich letzteres durch Thiosulfat quantitativ wiederfinden.

[39]) Eykman, Zeitschr. f. physik. Chem. 4. 497.

Componenten	Concentration (Millimol)	Gef. Depression / Ber. Depression	Procentuelle Abweichung der Depression
	1. System: Dimethylpyron und Jod.		
$C_7H_8O_2$	3,16	0,335° / 0,373°	10,16 pC.
$C_7H_8O_2$	6,85	0,728° / 0,808°	9,93 pC.
$C_7H_8O_2$	11,66	1,240° / 1,373°	9,88 pC.
$C_7H_8O_2$	13,60	1,448° / 1,605°	9,77 pC.
J_2	28,70	2,278° / 3,387°	32,78 pC.
J_2	29,46	2,318° / 3,476°	33,72 pC.
Verdünnung mit Aethylenbromid (dreimalig)	23,40	1,952° / 2,778°	29,73 pC.
	17,67	1,543° / 2,085°	26,01 pC.
	14,40	1,289° / 1,699°	24,15 pC.
	2. System: Jod und Dimethylpyron.		
J_2	4,04	0,490° / 0,479°	— 2,3 pC.
J_2	7,92	0,940° / 0,935°	— 0,6 pC.
J_2	12,21	1,425° / 1,441°	+ 1,1 pC
J_2	15,80	1,822° / 1,864°	2,3 pC.
J_2	20,08	2,247° / 2,369°	5,2 pC.
$C_7H_8O_2$	24,28	2,360° / 2,863°	17,56 pC.
$C_7H_8O_2$	27,59	2,445° / 3,253°	24,83 pC.
$C_7H_8O_2$	31,53	2,565° / 3,717°	31,00 pC.
$C_7H_8O_2$	35,04	2,665° / 4,131°	35,50 pC.

Wie man sieht, ruft der Zusatz der zweiten Componente hier eine auffallende, sprungweise Aenderung der Werthe der vierten Columne hervor, die bei weiterem Zusatz fortgesetzt ansteigen. Im Gegensatz zu den Körpern der zuerst angeführten Tabellen muss also hier eine additonelle Verbindung der Componenten Jod und Dimethylpyron unzweifelhaft (partiell) in der Lösung existiren.

Am deutlichsten zeigen sich diese Verhältnisse in der graphischen Darstellung, die kaum einer Erläuterung bedarf.



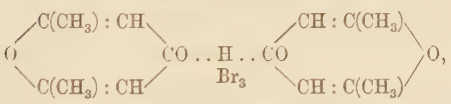
Ein Blick auf dieses Diagramm lässt sofort zwei Arten von Kurven unterscheiden. Die eine Art, mit ausgesprochener

Richtungsänderung, stellt die Systeme Dimethylpyron-Jod dar, die andere, mit fast linearem Curvenverlauf, die Gemische zweier sich nicht (merklich) beeinflussender Stoffe. Man erkennt bei letzterer fast durchweg das relativ gleichmässige Ansteigen der depressionalen Abweichung und wird also im Wesentlichen diese Erscheinung der Molekularassociation zuschreiben müssen, während bei den stark steigenden Dimethylpyron-Jod-Curven der Schluss auf partielle Anlagerung der Componenten berechtigt ist.

Da der gleichgerichteten Association schwer Rechnung zu tragen, und die Zusammensetzung des additionellen Productes nicht bekannt ist, lässt sich freilich der Dissociationsgrad, resp. die Menge des Dimethylpyronjodids nicht bestimmen.

2. Hydroperhaloïde.

Bis-Dimethylpyronhydrotribromid,



wird beim Zusammengeben der Lösungen von Brom und Dimethylpyron in wasserhaltigem Aether in Gestalt eines orangefarbenen, flockigen Niederschlags erhalten, und zwar fast momentan, so dass es anfangs für ein reines Bromanlagerungsproduct gehalten wurde. Doch erklärte sich die momentane Fällung später dadurch, dass in ätherischer Bromlösung bereits Bromwasserstoff enthalten ist.

Die Gesammtbrombestimmung ergab nach Carius (mit geschlossenem Substanzgläschen) die folgenden Zahlen unter I und II, die Zerlegung mit alkoholischem Ammoniak und Titration des Bromwasserstoffes nach Volhard die Zahl unter III.

	Berechnet für $(C_7H_8O_2)_2HBr_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
Br	49,06	48,97	49,18	48,87

Das addirte „Perbrom“ wurde durch Lösen in Chloroform und Ausschütteln mit titrirter Thiosulfatlösung nach Zusatz von Jodkalium bestimmt.

	Berechnet für $(C_7H_8O_2)_2HBr.Br_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
Br_2	32,75	32,57	32,25

Im Exsiccator bleibt das Hydrotribromid lange Zeit fast gewichtsconstant. Es schmilzt ziemlich scharf bei 140—142° ohne Gasentwickelung zu einer dunklen Flüssigkeit. In Eisessig und Chloroform ist es besonders in der Wärme leicht löslich und krystallisirt daraus in spiessigen, granatrothen Nadeln. Fast unlöslich ist es in kaltem Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther; Aether und Essigester werden schon in der Kälte gelb gefärbt, Alkohol und Aceton lösen es unter allmählicher Zersetzung. Von alkoholischer Schwefligsäure oder alkoholischem Ammoniak wird es augenblicklich unter Entfärbung aufgenommen; nach Neutralisiren und Verdunsten der Lösung zur Trockne hinterbleibt im Aetherauszuge reines Dimethylpyron.

Durch starken Bromüberschuss geht das gefällte Hydroperbromid wieder in Lösung, lässt sich aber durch Verdünnen der Lösung mit Aether und Zusatz von Dimethylpyron wieder ausfällen.

Hydroperjodide.

Beim Zusammengeben concentrirter Lösungen von Dibenzalaceton, Mono- und Di-anisalaceton in Benzol oder Chloroform und der entsprechenden Jodlösung entstehen rasch voluminöse Massen, die schwammartig die Mutterlauge aufgesogen halten und die zunächst auch für reine Jodide angesehen wurden. Schliesslich aber ergab die Analyse nach Auffinden einer geeigneten Zerlegungsmethode, wodurch die Muttersubstanzen rasch und glatt regenerirt wurden, die Anwesenheit von Jodwasserstoff, der also durch Jodirung eines Theils des ungesättigten Ketons gebildet worden sein muss.

Daraufhin wurden denn auch die Körper aus verdünnten berechneten Lösungen der Hauptcomponenten erhalten, wenn die gerade nöthige Menge Jodwasserstoff allmählich hinzugegeben wurde.

Das Verhalten dieser Producte gegen Lösungsmittel ist wieder das bekannte. Die Jod violett lösenden Medien sind geeignet zur Darstellung, die braun lösenden zum Umkrystallisiren oder Umfällen und zum Zerlegen. Absolute Constanz des Gewichts ist meist nicht zu erzielen, wenngleich die Producte das Jod nur langsam verlieren. Beim Erhitzen entwickeln sie zuerst Joddämpfe, bis sie sich schliesslich unter Gasentwickelung zersetzen.

Zur Analyse wurden tarirte Mengen (0,2—0,5 g) der Producte mit Alkohol übergossen und in einer Portion das addirte Jod (als Perjod bezeichnet) mit $^1/_{10}$ n. Thiosulfat gemessen und in der anderen das Gesammtjod nach Zusatz von Schwefligsäure bestimmt. Die Differenz ergiebt natürlich das als Jodwasserstoff vorhandene Jod.

Bis-Dibenzalacetonhydropentajodid,

$$(C_6H_5.CH:CH)_2CO\,.\,(C_6H_5.CH:CH)_2CO\,.\,HJ_5\,.$$

Dibenzalaceton wird besonders langsam von Jod unter Bildung von Jodwasserstoff angegriffen, weshalb sich das Anlagerungsproduct nur aus sehr concentrirten Lösungen dieser Componenten in Benzol und zwar erst nach einigen Minuten mit den erwähnten unerquicklichen Eigenschaften abschied. Es wurden daher erst schärfere Analysenzahlen und auch bessere Ausbeuten erhalten, als zu den verdünnten Lösungen der Hauptcomponenten in einem associirend wirkenden Medium die nöthige Menge Jodwasserstoff in Benzollösung gegeben wurde. Alsdann fällt das Hydroperjodid als braunschwarze, voluminöse Masse. Das wie gewöhnlich isolirte Product zersetzt sich unscharf zwischen 122—128°. Es löst sich reichlich in heissem Eis-

essig, woraus es beim Erkalten grösstentheils auch wieder ausfällt.

Aus zahlreichen Analysen geht deutlich hervor, dass auf zwei Mol. Dibenzalaceton ein Mol. Jodwasserstoff kommt, und dass die Sättigung mit Jod durch Aufnahme von zwei Mol. erreicht wird.

	Berechnet für $(C_{17}H_{14}O)_2HJ.J_4$	Gefunden I.	II.	III.
Gesammtjod	57,34	58,30	57,45	56,90
Perjod	45,99	46,25	44,80	44,20

Bis-Dianisalacetonhydropentajodid,

$(C_{19}H_{18}O_3)_2HJ_5$.

Dieses Product, das dem eben besprochenen analog zusammengesetzt ist, entsteht auch analog.

Bei Gegenwart von viel überschüssigem Jod wurde mit wenig Jodwasserstofflösung, meist aus Benzol, ein schwarzgraues, amorphes Anlagerungsproduct vom Zersetzungspunkt 137—142° isolirt, das folgende Analysenzahlen ergab:

	Berechnet für $(C_{19}H_{18}O_3)_2.HJ.J_4$	Gefunden I.	II.	III.
Gesammtjod	51,83	51,95	51,80	50,80
Perjod	42,47	41,67	40,90	39,85

Während aus Dibenzalaceton ein Hydrotrijodid nicht erhalten werden konnte, entsteht unter folgenden Bedingungen

Bis-Dianisalacetonhydrotrijodid,

$(C_{19}H_{18}O_3)_2HJ_3$.

Behandelt man vorstehendes Hydropentajodid mit Medien, die Jod reichlich lösen, wie Aether, Essigester oder Eisessig, so erhält man beim wiederholten Ausziehen, besonders rasch in der Wärme, als Rückstand glänzende, rothviolette, kleine Prismen vom Schmelzp. 165—167°. Dieselben lösen sich in siedendem Eisessig oder Essigester mit schön fuchsinrother Farbe. Beim langsamen Abkühlen scheiden sich die Prismen unver-

ändert aus, während die Lösung wieder den braungelben Farbton annimmt; kühlt man dagegen rasch ab, so erhält man eine dichte Fällung grünschwarzer Nädelchen, die einen etwas tieferen Zersetzungspunkt 156—159°, aber die gleiche Zusammensetzung wie das Hydrotrijodid besitzen. Darnach scheinen von demselben zwei verschiedene Modificationen zu bestehen, zumal die letztere Form in der Mutterlauge langsam und theilweise in die erstere übergeht.

	Berechnet für	Gefunden			
	$(C_{19}H_{18}O_3)_2HJ.J_2$	rothviolette Prismen		grünschwarze Nadeln	
		I.	II.	I.	II.
Gesammtjod	39,27	39,01	38,55	39,22	39,05
Perjod	26,18	27,66	27,60	27,05	27,48

Die regelmässig zu hohen Werthe für das Perjod sind auf die in Alkohollösung besonders starke Oxydation des Jodwasserstoffes zurückzuführen. Die grünschwarzen Nädelchen des Hydrotrijodids werden auch beim Zusammengeben siedender Eisessig- oder Essigesterlösungen von Dianisalaceton und unterschüssigem Jod erhalten. Beim längeren Digeriren mit überschüssiger, gesättigter Lösung von Jod in Benzol gehen beide Modificationen unter Jodaufnahme wieder in die schwammartig aufgeblähte, amorphe Masse des Hydropentajodids über.

Durch Alkohol werden beide Hydroperjodide total zerlegt und lassen gelbes Dianisalaceton zurück.

Bis-Monoanisalacetonhydropentajodid,

$(C_{11}H_{12}O_2)_2HJ_5$.

Diese Verbindung wurde zuerst aus verdünnten, warmen Tetrachlorkohlenstofflösungen von Keton und Jod langsam in blauschwarzen, glänzenden Blättchen erkalten. Augenblicklich, aber wegen der raschen Abscheidung nur in Flocken, fällt es aus den gemischten Lösungen durch Zusatz von wenig benzolischer Jodwasserstofflösung, während aus den Filtraten allmählich noch kleine Mengen der glänzenden Blättchen krystallisiren. Alle diese Producte zersetzen sich zwischen 116—122°. Das

Monoanisalacetonhydroperjodid ist das leichtlöslichste der Reihe. Es färbt Schwefelkohlenstoff stark violettroth, Eisessig und Essigester stark braungelb, so dass diese Medien zur Darstellung, resp. Umkrystallisation wenig geeignet sind.

	Berechnet für $(C_{11}H_{12}O_2)HJ.J_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
Gesammtjod	64,29	63,90	65,35
Perjod	51,38	51,30	52,50

Ein reines Hydrotrijodid (Gesammtjod 51,70 pC., Perjod 34,52 pC.) konnte nicht erhalten werden. Doch ergaben aus verdünnten Lösungen gewonnene, krystallinische Producte Zahlen (im Mittel Gesammtjod 60,4 pC., Perjod 46,1 pC.), die zwischen dem Hydropentajodid und dem Hydrotrijodid lagen.

Bei Abkühlung auf etwa — 180° in einem mit flüssiger Luft beschickten Dewargefäss konnte bei allen Hydroperjodiden ebenso wie beim Diäthoxydinaphtostilbenperjodid eine Aufhellung der Farbe beobachtet werden[53]). So nahm z. B. das schwarzblaue Bis-Monoanisalacetonhydropentajodid einen rothvioletten und das dunkelbraune Diäthoxydinaphtostilbentetrajodid einen helleren, gelblichen Farbton an.

[53]) Vergl. Kastle, Zeitschr. f. phys. Chem. **36**, 621 R.

Vita.

Ich, Oskar Denstorff, wurde am 29. Januar 1881 zu Lichte in Schwarzburg-Rudolstadt als Sohn des Apothekers Gustav Denstorff geboren. Ich bin evangelischer Confession. Zum grössten Theil durch Privatunterricht vorgebildet, wurde ich Ostern 1891 in die unterste Klasse des humanistischen Gymnasiums zu Quedlinburg aufgenommen, das ich Ostern 1901 mit dem Reifezeugniss verliess.

Ich widmete mich nunmehr dem Studium der Naturwissenschaften, vornehmlich der Chemie an den Universitäten Freiburg i. Br. (1 Semester) und Leipzig (9 Semester), bestand in Leipzig im chemischen Institut die Verbandsprüfungen und führte von Beginn des Wintersemesters 1903/1904 bis Schluss des Wintersemesters 1905/1906 unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Hantzsch vorliegende Arbeit aus.